

**Висновки.** Електрофлотаційний метод дозволяє досить добре очистити від жиру і знешкодити стічні води, які утворюються при капсулюванні риб'ячого жиру. До достоїнств способу електрофлотації можна віднести наступне: простота конструкції, відсутність механізмів, що обертаються, можливість регулювання швидкості процесу.

Список використаної літератури: 1. Андрусенко П. И. Малоотходная и безотходная технология при обработке рыбы / П. И. Андрусенко. – М. : ВО «Агропромиздат», 1988. – 108 с. 2. Борисочкина Л. И. Зарубежные исследования в области использования безотходных и малоотходных технологических процессов при обработке рыбного сырья: Экспресс-информация / Л. И. Борисочкина / ЦНИИТЭИРХ. – Сер. 3 Обработка рыбы и морепродуктов. – М. : 1984. – Вып. 6. – С. 3 – 15. 3. Брехис Л. В. Способы и устройства для очистки сточных вод рыбообрабатывающих предприятий: Обзорная информация / ЦНИИТЭИРХ. – Сер. 3. Технологическое оборудование рыбной промышленности. – М. : 1979. – Вып. 3. – 31 с.

*Надійшла до редколегії 17.06.08.*

УДК 620.195; 541.135

**М.В. ВЕДЬ**, докт. техн. наук, **М.Д. САХНЕНКО**, докт. техн. наук,  
**І.Ю. ЄРМОЛЕНКО**, **М.С. ПАНКРАТЬЄВА**, НТУ "ХП", Харків

## **АНОДНА ПОВЕДІНКА ВОЛЬФРАМВМІСНИХ СПЛАВІВ У ЛУЖНИХ КОМПЛЕКСНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

Досліджено анодне розчинення сплаву WC-Co у комплексних лужних електролітах і встановлено залежність ефективності процесу від складу та pH електроліту. Проаналізовано природу реакцій, які обумовлюють характер залежностей. Визначено діапазон співвідношення концентрацій компонентів електроліту, який сприяє швидкісному селективному розчиненню складових сплаву.

WC-Co alloy anodic dissolution in complex alkaline electrolytes as well as process effectiveness dependence on electrolyte composition and pH were studied. The reaction's nature affected on the dependence's characteristics was analyzed. The ratio of electrolyte component's concentration provided the acceleration of alloy's components dissolution was determined.

**Вступ.** Перероблення вторинної сировини, яке завжди було і залишається досить актуальним питанням, має певну економічну та екологічну привабливість. Останнім часом значну увагу дослідників привертає рециклінг сплавів вольфраму, оскільки вольфрам є не тільки стратегічним матеріалом, а й

доволі розповсюдженим легувальним елементом, який застосовують для виробництва твердосплавних хірургічних і різальних інструментів, лопаток турбін, каталізаторів тощо. Особливості хімічних властивостей вольфрамвмісних сплавів обумовлюють доцільність застосування електрохімічних методів їх переробки з метою селективного розділення компонентів сплаву при низьких витратах енергії та використанні досить нескладного серійного обладнання. Важливим технологічним аспектом такого методу є обґрунтування складу електроліту та режимів анодного розчинення сплавів вольфраму.

Сульфатна кислота, яка є основою деяких відомих електролітів, виявляє хімічну агресивність до матеріалу електродів та запобігає розчиненню кислотних компонентів сплаву – оксидів вольфраму ( $W_2O_5$ ,  $WO_3$ ) і сполук карбону. Процес розчинення уповільнюється з часом і потребує періодичного видалення згаданих сполук з поверхні із застосуванням механічних приладів [1]. Використання лужних електролітів прискорює процес окиснення саме кислотних компонентів сплаву, але відбувається пасивація кобальту та нікелю, що входять до складу сплаву. Для прискорення процесу використовують підвищення температури до 90 – 100 °C та механічне перемішування [2]. Отже необхідність інтенсифікації процесу анодного розчинення сплавів вольфраму шляхом забезпечення селективного розчинення кислотних і основних складових сплаву без додаткових механічних втручань зумовило мету роботи.

**Методика експерименту.** Для дослідження процесів анодного розчинення сплавів вольфраму використовували зразки сплаву з вмістом металів, % мас.: Fe – 0,4...2, Co – 5...13, W – 86...94, причому основа сплаву – карбід вольфраму. Вміст елементів визначали рентгенівським флуоресцентним методом із застосуванням портативного універсального технічного спектрометра "Спрут". Поверхню зразків обробляли механічно, знежирювали технічною содою та ретельно промивали дистильованою водою. Як робочі розчини використовували лужні електроліти на основі поліфосфатів, величину рН корегували додаванням натрію гідроксиду. Поляризаційні вимірювання здійснювали з використанням потенціостату ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8 при швидкості розгортання потенціалу 2 мВ/с. Дослідження проводили в скляній комірці за трьохелектродною схемою із застосуванням аргентум-хлоридного напівелемента ЕВ-1М1 як електрода порівняння та катода з нержавіючої сталі марки Х18Н10Т. Реєстрацію вихідних параметрів проводили за спеціально розробленою програмою "Поляризація" на ЕОМ.

**Результати та їх обговорення.** Одним з найбільш ефективних шляхів

вирішення проблеми забезпечення селективного розчинення сплаву є додавання до складу лужного електроліту лігандів, які здатні утворювати розчинні комплексні сполуки зі сплавотвірними компонентами, навіть при постійному зростанні концентрації продуктів окиснення у приелектродному шарі (рис. 1).

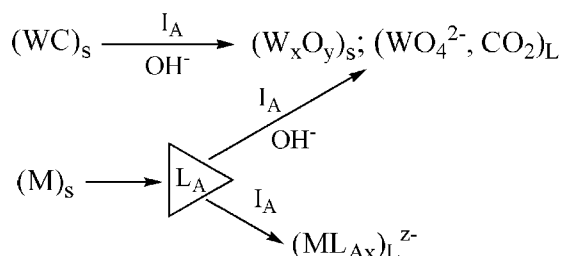


Рис. 1. Узагальнена схема анодного розчинення сплаву WC у лужному середовищі за присутності ліганду:  $(M)_s$  – поверхневі атоми металу, що входить до складу сплаву;  $(WC)_s$  – поверхневі сполуки карбіду вольфраму;  $L_A$  – ліганд;  $I_A$  – анодний струм.

При цьому означені ліганди повинні мати високу хімічну стійкість у лужному середовищі та при анодній поляризації. Переліченим вимогам задовольняє досить вузьке коло сполук, серед яких, в першу чергу, привертають увагу поліфосфат-іони, які в лужному середовищі існують переважно у депротонованій формі  $P_xO_y^{z-}$  [3].

Отримані поляризаційні залежності сплаву WC-Co у розчинах поліфосфатів варійованої концентрації мають доволі очікувану класичну форму [4]: при потенціалах  $-0,5 \dots -0,2$  В спостерігаються ділянки активного розчинення кобальту; пасивний стан; окиснення вольфрамової складової сплаву при потенціалах  $1,25 \dots 1,5$  В з наступною пасивацією та ділянка виділення кисню при потенціалах більших за  $1,6$  В. Слід відзначити, що невеличкий пік, який відповідає окисненню кобальту у  $0,5$  М розчині поліфосфатів, вироджується при зростанні концентрації до  $1$  М, а густина струму другого піку, що відноситься до окиснення вольфраму, зростає з  $3,1$  до  $4$  А/дм<sup>2</sup> (табл. 1). Виходячи з цього, можна зробити висновок, що збільшення концентрації поліфосфатів прискорює процеси розчинення вольфрамвмісних складових сплаву.

Суттєвий вплив на процес анодного розчинення сплаву WC-Co має величина рН електроліту: при підвищенні рН потенціал напівхвилі та потенціал піку окиснення вольфраму зсуваються у негативному напрямку, що вказує на інтенсифікацію розчинення кислотних складових. В той же час густина струму знижується з величини  $3,1$  А/дм<sup>2</sup> при рН  $9,7$  до  $1,4$  А/дм<sup>2</sup> при рН  $12,2$ . Таку поведінку можна пояснити утворенням нерозчинних гідроксидів коба-

льту у приелектродному шарі, тому для запобігання явища пасивації анода до складу електроліту додавали хлорид-іони.

Таблиця 1

Залежність характеристикних параметрів анодного розчинення сплаву CoWC від концентрації поліфосфатів в електроліті з рН 9,7

Концентрація $[P_xO_y]^{z-}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$E_{ст}$ , В	1 хвиля				2 хвиля	
		$E_{пх}$ , В	$E_{п/2}$ , В	$E_{п}$ , В	$\Sigma I_{п}$ , А	$E_{пх}$ , В	$\Sigma I_{п}$ , А
0,5	-0,373	0,550	1,09	1,45	3,10	1,56	2,57
1	-0,350	0,450	1,11	1,40	4,00	1,71	2,64

Аналіз анодних поляризаційних залежностей досліджуваних сплавів у поліфосфатних електролітах при варіюванні концентрації хлорид-іонів для сталого значення рН 9,7 (рис. 2) дозволив встановити характеристикні параметри окремих ділянок (стаціонарний потенціал  $E_{ст}$ , потенціал початку хвилі  $E_{пх}$ , потенціал напівхвилі  $E_{п/2}$ , сумарний струм піку  $I_{п}$  (табл. 2).

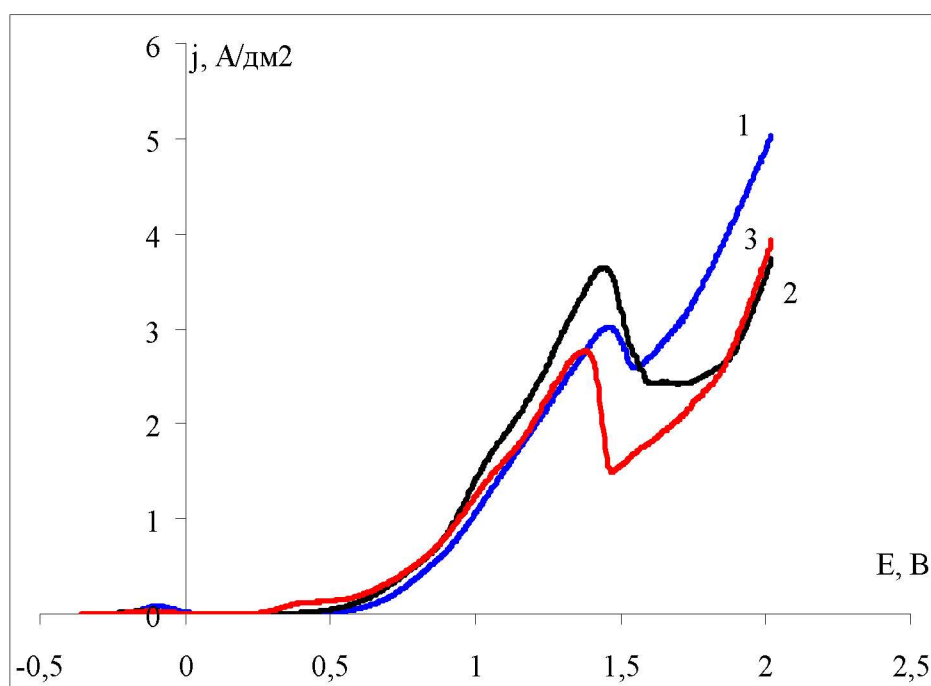


Рис. 2 Анодні поляризаційні залежності сплаву WC-Co у 0,5 M розчинах поліфосфатів (рН 9,7) при концентрації NaCl (моль/ дм<sup>3</sup>):  
1 – 0; 2 – 0,35; 3 – 0,7

При збільшенні концентрації хлорид-іонів потенціал початку анодного розчинення сплаву зсувається у негативний бік, що пов'язано із загальнови-

домим процесом депасивації поверхні у присутності хлоридів. В діапазоні потенціалів 0,9...1,1 В на вольтамперограмах з'являється додатковий перегін, який стає більш помітним при зростанні концентрації хлорид-іонів, що свідчить про селективне розчинення фази кобальту зі сплаву і підтверджується візуальними спостереженнями.

Таблиця 2

Залежність характеристикних параметрів анодного розчинення сплаву CoWC від концентрації хлорид-іонів у електроліті на основі 0,5 М  $[P_xO_y]^{z-}$  (рН 9,7)

Концентрація Cl <sup>-</sup> -іонів, моль/дм <sup>3</sup>	$E_{ст}$ , В	1 хвиля				2 хвиля		3 хвиля	
		$E_{пх}$ , В	$E_{п/2}$ , В	$E_{п}$ , В	$\Sigma I_{п}$ , А	$E_{пх}$ , В	$\Sigma I_{п}$ , А	$E_{пх}$ , В	$\Sigma I_{п}$ , А
0	-0,373	0,550	1,09	1,45	3,10	1,56	2,57	—	—
0,35	-0,350	0,500	1,11	1,45	3,70	1,62	2,40	1,76	2,50
0,7	-0,350	0,370	1,17	1,4	2,72	1,47	1,50	—	—

Густини струмів піків на залежностях відрізняються несуттєво, але існує максимум струму при  $c(Cl^-) = 0,35$  моль/дм<sup>3</sup>, тобто ця концентрація є оптимальною. Таким чином, у лужному електроліті на основі поліфосфатів за присутності хлорид-іонів відбувається селективне розчинення кобальту за потенціалів 0,9...1,1 В та окиснення карбіду вольфраму при більш високих потенціалах 1,5...1,9 В.

Досить цікавими виявились результати дослідження анодної поведінки сплаву WC-Co у лужних електролітах за присутності ліганду – аніонів багатоосновної органічної кислоти. У даному електроліті спостерігається активне розчинення сплаву навіть без додавання хлоридів. Виходячи з попередніх даних можна зробити припущення, що інтенсифікується окиснення обох компонентів сплаву через утворення розчинних сполук, що відкриває перспективи подальших досліджень у цьому напрямку.

**Висновки.** На підставі аналізу одержаних результатів встановлено, що додавання лігандів до складу електроліту сприяє окисненню всіх складових сплаву. Підвищення вмісту поліфосфатів у розчині інтенсифікує процес розчинення вольфрамової складової, а варіювання рН і концентрації хлорид-іонів дозволяє розділяти компоненти сплаву і вилучати як кобальтвмісну складову, так і сполуки вольфраму. Таким чином, ефективна селективна анодна переробка сплавів вольфраму здійснюється у лужному електроліті з додаванням поліфосфатів і хлорид-іонів.

Список литературы: 1. Патент 23360 Україна, МПК С 25 В 1/00, С 25 В 1/00. Спосіб електрохімічного перероблення вторинної сировини вольфраму / Зозуля Г. І., Івашиків В. Р., Яворський В. Т., Срібний В. М., Кутий О. І.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № u200612342: заяв. 24.11.2006; опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7, 2007. 2. Патент 1804129 Российская Федерация, МПК С 22 В 34/36. Способ извлечения вольфрама из пылевидных отходов от заточки твердосплавного инструмента / Дорофеев И. В., Булыжнев Е. М., Тарасов П. А., Богданов В. В., Михайлов Н. Д.; заявитель и патентообладатель Ульяновский автомобильный завод. – № 4879769/02: заявл. 06.09.90; опубл. 27.03.96, Бюл. № 9, 1996. 3. Комп'ютерне моделювання нейронними мережами безхроматного оброблення алюмінієвих сплавів / [ М. В.Ведь, М. Д. Сахненко, В. В. Штефан та інші.] // Фізико-хім. механіка матеріалів. – 2008, № 2. – С. 57 – 61. 4. Сахненко М. Д. Основи теорії корозії та захисту металів : навчальний посібник / Сахненко М. Д., Ведь М. В., Ярошок Т. П. – Харків : НТУ “ХПІ”, 2005. – 240 с.

Надійшла до редакції 15.05.09

УДК 620.197

*Ю.М. ЗИМИНА, ИФХЭ РАН, г. Москва, Россия*

## **ХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АД-31 В БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРТИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ**

Хімічне оксидування алюмінієвих сплавів з метою створення на їх поверхні захисних конверсійних покриттів (КП) для самостійного вживання або при підготовці виробів для подальшого фарбування проводять як в хроматних, так і в бесхроматних конвертуючих складах (КС). Як останні часто використовують розчини, що містять молібдат. Вивчено вплив багатократного використання конвертуючого розчину на склад і захисні властивості конверсійних покриттів на сплаві АД-31 (система Al-Mg-Si). Вивчено вплив попередньої термічної обробки (гарт та старіння) на властивості захисних КП. Показано, що більш рівномірний розподіл інтерметалідної фази  $Mg_2Si$  сприяє формуванню щільніших КП та поліпшенню їх захисних властивостей.

The chemical oxidation of aluminium alloys for the purpose of formation on their surface of protective conversion coatings (CC) for immediate application or by preparation of products for the subsequent painting carried out both in chromate and in chromateless conversion solutions (CS). As last ones is often used molibdate containing solutions. The influence of re-use of conversion solution on structure and protective properties of conversion coatings on AD-31 alloy (6063) was studied. The influence of heat pretreatment (quenching and ageing) on CCs protective properties on AD-31 alloy has been studied. It was shown that more uniform distribution of  $Mg_2Si$  intermetallic phase promotes to formation of more dense coatings and improvement of their protective properties.